

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-338771

(P2002-338771A)

(43) 公開日 平成14年11月27日 (2002. 11. 27)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームコード* (参考)
C 0 8 L 29/04		C 0 8 L 29/04	S 4 F 1 0 0
B 3 2 B 27/28	1 0 2	B 3 2 B 27/28	1 0 2 4 J 0 0 2
27/34		27/34	
// (C 0 8 L 29/04		C 0 8 L 77:00	
77:00)			

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願2001-144218(P2001-144218)

(22) 出願日 平成13年5月15日 (2001. 5. 15)

(71) 出願人 000004101

日本合成化学工業株式会社

大阪府大阪市北区大淀中一丁目1番88号

梅田スカイビル タワーイースト

(72) 発明者 豊住 政彦

岡山県倉敷市松江4丁目8番1号 日本合

成化学工業株式会社水島事業所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 樹脂組成物および積層体

(57) 【要約】

【課題】 延伸性に優れ、かつ耐ピンホール性や多層延伸フィルムとしたときの屈曲疲労後のガスバリア性に優れた樹脂組成物及びその積層体を提供すること。

【解決手段】 エチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物、融点が160℃以下のポリアミド系樹脂及び融点が160℃を越えるポリアミド系樹脂を含有してなる樹脂組成物、及び該樹脂組成物を含有する層の少なくとも片面に熱可塑性樹脂層を有する積層体。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 エチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物 (A)、融点が160℃以下のポリアミド系樹脂 (B)、融点が160℃を越えるポリアミド系樹脂 (C) を含有してなることを特徴とする樹脂組成物。

【請求項2】 融点が160℃を越えるポリアミド系樹脂 (C) が融点180℃以上のポリアミド系樹脂であることを特徴とする請求項1記載の樹脂組成物。

【請求項3】 エチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物 (A) 及び融点が160℃以下のポリアミド系樹脂 (B) の含有重量比 (A/B) が50/50~99/1であることを特徴とする請求項1または2記載の樹脂組成物。

【請求項4】 融点が160℃を越えるポリアミド系樹脂 (C) の含有量がエチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物 (A) 及び融点が160℃以下のポリアミド系樹脂 (B) の合計量 (A+B) 100重量部に対して1~50重量部であることを特徴とする請求項1~3いずれか記載の樹脂組成物。

【請求項5】 融点が160℃以下のポリアミド系樹脂 (B) 及び融点が160℃を越えるポリアミド系樹脂 (C) の含有重量比 (B/C) が50/50~99/1であることを特徴とする請求項1~4いずれか記載の樹脂組成物。

【請求項6】 請求項1~5いずれか記載の樹脂組成物を含有する層の少なくとも片面に熱可塑性樹脂層を有することを特徴とする積層体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、エチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物（以下、EVOHと略記する）を用いた樹脂組成物およびその積層体に関し、更に詳しくは延伸性、耐ピンホール性、多層延伸フィルムにしたときの屈曲疲労後のガスバリア性等が改善された成形物を得ることができる樹脂組成物および該樹脂組成物を用いた積層体に関する。

【0002】

【従来の技術】一般に、EVOHは、透明性、ガスバリア性、保香性、耐溶剤性、耐油性などに優れており、かかる特性を生かして、食品包装材料、医薬品包装材料、工業薬品包装材料、農薬包装材料等の各種包装材料に用いられており、かかるEVOHは、その機械的強度等の向上を目的として、加熱延伸処理されることも多く、延伸性能も重要な要求性能となってくる。

【0003】しかしながら、EVOHは、ポリオレフィン系樹脂やポリスチレン系樹脂等の熱可塑性樹脂に比べて、加熱延伸性に劣り、かかる対策として、EVOHにポリアミド系樹脂をブレンドすることが行われている。例えば、特開昭63-114645号公報には、EVOHと脂肪族共重合ナイロンからなる樹脂組成物層を有す

る加熱延伸多層構造体が記載され、かかる樹脂組成物として、具体的にEVOHと融点が155℃の共重合ナイロンとのブレンド物が開示されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記のブレンド物について本発明者が詳細に検討したところ、加熱延伸成形性の改善効果はある程度認められるものの、例えば、60~80℃程度の比較的低温で単層フィルムの延伸を行ったときには、厚みムラ等が見られることがあり、かかる加熱延伸成形性の改善効果が十分に発揮されない場合があり、さらなる改善が望まれるところで、また、フィルムにしたときの屈曲疲労時の耐ピンホール性や多層延伸フィルム用途に供したときの屈曲疲労によるガスバリア性が低下することが判明して、かかる点についても改善が望まれるところである。すなわち、本発明の目的とするところは、低温での延伸性の改善と屈曲疲労時の耐ピンホール性やガスバリア性の改善である。

【0005】

【課題を解決するための手段】そこで、本発明者は、かかる現況に鑑みて鋭意研究を重ねた結果、EVOH (A)、融点が160℃以下のポリアミド系樹脂 (B)、融点が160℃を越えるポリアミド系樹脂 (C) を含有してなる樹脂組成物が、上記の目的に合致することを見だし本発明を完成するに至った。

【0006】

【発明の実施の形態】以下に、本発明を詳細に述べる。

【0007】本発明に用いられるEVOH (A) としては、特に限定されないが、エチレン含有量が10~70モル%（更には20~60モル%、特に25~50モル%）、ケン化度が90モル%以上（更には95モル%以上、特に99モル%以上）のものが用いられ、該エチレン含有量が10モル%未満では高温時のガスバリア性、溶融成形性が低下し、逆に70モル%を越えると十分なガスバリア性が得られず、更にケン化度が90モル%未満ではガスバリア性、熱安定性、耐湿性等が低下して好ましくない。

【0008】また、該EVOHのメルトフローレート (MFR) (210℃、荷重2160g) は、0.5~100g/10分（更には1~50g/10分、特に3~35g/10分）が好ましく、該MFRが該範囲よりも小さい場合には、成形時に押出機内が高トルク状態となって押出加工が困難となり、また該範囲よりも大きい場合には、得られる成形物の厚み精度が低下して好ましくない。

【0009】該EVOH (A) は、エチレン-酢酸ビニル共重合体のケン化によって得られ、該エチレン-酢酸ビニル共重合体は、公知の任意の重合法、例えば、溶液重合、懸濁重合、エマルジョン重合などにより製造され、エチレン-酢酸ビニル共重合体のケン化も公知の方

法で行い得る。

【0010】また、本発明では、本発明の効果を阻害しない範囲で共重合可能なエチレン性不飽和単量体を共重合していてもよく、かかる単量体としては、プロピレン、1-ブテン、イソブテン等のオレフィン類、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、(無水)フタル酸、(無水)マレイン酸、(無水)イタコン酸等の不飽和酸類あるいはその塩あるいは炭素数1~18のモノまたはジアルキルエステル類、アクリルアミド、炭素数1~18のN-アルキルアクリルアミド、N,N-ジメチルアクリルアミド、2-アクリルアミドプロパンスルホン酸あるいはその塩、アクリルアミドプロピルジメチルアミンあるいはその酸塩あるいはその4級塩等のアクリルアミド類、メタクリルアミド、炭素数1~18のN-アルキルメタクリルアミド、N,N-ジメチルメタクリルアミド、2-メタクリルアミドプロパンスルホン酸あるいはその塩、メタクリルアミドプロピルジメチルアミンあるいはその酸塩あるいはその4級塩等のメタクリルアミド類、N-ビニルピロリドン、N-ビニルホルムアミド、N-ビニルアセトアミド等のN-ビニルアミド類、アクリルニトリル、メタクリルニトリル等のシアン化ビニル類、炭素数1~18のアルキルビニルエーテル、ヒドロキシアルキルビニルエーテル、アルコキシアルキルビニルエーテル等のビニルエーテル類、塩化ビニル、塩化ビニリデン、フッ化ビニル、フッ化ビニリデン、臭化ビニル等のハロゲン化ビニル類、トリメトキシビニルシラン等のビニルシラン類、酢酸アリル、塩化アリル、アリルアルコール、ジメチルアリルアルコール、トリメチル(3-アクリルアミド-3-ジメチルプロピル)-アンモニウムクロリド、アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸等が挙げられる。又、本発明の趣旨を損なわない範囲で、ウレタン化、アセタール化、シアノエチル化等、後変性されても差し支えない。

【0011】また、EVOH(A1)として、異なる2種以上のEVOHを用いることも可能で、このときは、エチレン含有量が5モル%以上(更には5~25モル%、特には8~20モル%)異なり、及び/又はケン化度が1モル%以上(更には1~15モル%、特には2~10モル%)異なり、及び/又はMFRの比が2以上(更には3~20、特には4~15)であるEVOHのブレンド物を用いることにより、ガスバリア性を保持したまま、更に柔軟性、熱成形性、製膜安定性等が向上するので有用である。異なる2種以上のEVOH(ブレンド物)の製造方法は特に限定されず、例えばケン化前のEVAの各ペーストを混合後ケン化する方法、ケン化後の各EVOHのアルコールまたは水とアルコールの混合溶液を混合する方法、各EVOHを混合後溶融混練する方法などが挙げられる。

【0012】本発明においては、上記のEVOH(A)に、融点が160℃以下のポリアミド系樹脂(B)と融

点が160℃を越えるポリアミド系樹脂(C)を配合することを最大の特徴とするもので、(B)の好ましい融点としては80~150℃で、さらには80~140℃であり、(C)の好ましい融点としては180~280℃で、さらには190~260℃である。

【0013】これらのポリアミド系樹脂としては、具体的にポリカプラミド(ナイロン6)、ポリ-ω-アミノヘプタン酸(ナイロン7)、ポリ-ω-アミノノナン酸(ナイロン9)、ポリウンデカンアミド(ナイロン11)、ポリラウリルラクタム(ナイロン12)、ポリエチレンジアミンアジバミド(ナイロン26)、ポリテトラメチレンアジバミド(ナイロン46)、ポリヘキサメチレンアジバミド(ナイロン66)、ポリヘキサメチレンセバカミド(ナイロン610)、ポリヘキサメチレンドデカミド(ナイロン612)、ポリオクタメチレンアジバミド(ナイロン8、6)、ポリデカメチレンアジバミド(ナイロン108)、カプロラクタム/ラウリルラクタム共重合体(ナイロン6/12)、カプロラクタム/ω-アミノノナン酸共重合体(ナイロン6/9)、カプロラクタム/ヘキサメチレンジアンモニウムアジバート共重合体(ナイロン6/66)、ラウリルラクタム/ヘキサメチレンジアンモニウムアジバート共重合体(ナイロン12/66)、エチレンジアミンアジバミド/ヘキサメチレンジアンモニウムアジバート共重合体(ナイロン26/66)、カプロラクタム/ヘキサメチレンジアンモニウムアジバート/ヘキサメチレンジアンモニウムセバケート共重合体(ナイロン66/610)、エチレンジアンモニウムアジバート/ヘキサメチレンジアンモニウムアジバート/ヘキサメチレンジアンモニウムセバケート共重合体(ナイロン6/66/610)、ポリヘキサメチレンイソフタルアミド、ポリヘキサメチレンテレフタルアミド、ヘキサメチレンイソフタルアミド/テレフタルアミド共重合体あるいはこれらのポリアミド系樹脂をメチレンベンジルアミン、メタキシレンジアミン等の芳香族アミンで変性したものやメタキシレンジアンモニウムアジバート等を挙げることができ、融点が160℃以下のものを(B)成分とし、融点が160℃を越えるものを(C)成分として用いることができる。

【0014】ここで融点は、示差走査熱量計(DSC)を用いて、昇温速度10℃/minで測定される融解ピーク温度(℃)を表す。

【0015】ポリアミド系樹脂の融点を調整するための手法は特に限定されないが、工業的には上記のポリアミド系樹脂のうち、特定比率の共重合体を使用することが好ましいが、これに限定されるものではない。

【0016】上記の(B)成分のポリアミド系樹脂としては、具体的にナイロン6/12、ナイロン6/69、ナイロン6/66/610、ナイロン6/66/610/12、ナイロン6/66/610/11等やその芳香族アミン変性物が挙げられ、市販されている具体的な商

品名としては、『アミランCM4000』、『アミランCM8000』、『アミランCM6541-X3』、『アミランCM831』、『アミランCM833』(以上、東レ社製)、『エルバミド8061』、『エルバミド8062S』、『エルバミド8066』(以上、デュポンジャパン社製)、『グリロンCF6S』、『グリロンCF62BS』、『グリロンCA6E』、『グリロンXE3381』、『グリロンBM13SBG』(以上、エムスジャパン社製)、『UBE7128B』、『UBE7028B』(以上、宇部興産社製)などが挙げられる。

【0017】また、上記の(C)成分としては、具体的にナイロン6、ナイロン66、ナイロン6/66、ナイロン6/12、MXD6等が挙げられ、市販されている具体的な商品名としては、『グリロンF34』、『グリロンF40』(以上、エムスジャパン社製)、『ノバミッド1020』、『ノバミッド2020』、『ノバミッド2420』(以上、三菱化学社製)、『アミランCM1021XF』、『CM6021XF6』、『アミランCM6541-X2』、『アミランCM6541-X4』(以上、東レ社製)、『UBE1015B』、『UBE1022B』、『UBE3035U』、『UBE2015』(以上、宇部興産社製)、『MXナイロン』(三菱化学社製)などが挙げられる。

【0018】また、ポリアミド系樹脂(B)の示差走査熱量計(DSC)を用いて測定(昇温速度10℃/min)される融解熱量(ΔH)は、80J/g以下(更には5~70J/g、特には10~60J/g)が好ましく、該融解熱量(ΔH)が80J/gを越える場合には、低温加熱延伸成形性が低下する傾向にあり好ましくない。ポリアミド系樹脂の融解熱量(ΔH)を80J/g以下とするための手法は特に限定されないが、工業的にはポリアミド系樹脂中の重合度、分子量、分子量分布、低分子量成分の含有量、水分量、残存モノマー量等をコントロールすることで好適に行うことができる。

【0019】さらに、ポリアミド系樹脂(B)のメルトフローレート(MFR)(210℃、荷重2160g)は、1~100g/10分(更には3~80g/10分、特には5~50g/10分)が好ましく、該メルトフローレートが該範囲から外れる場合には、低温加熱延伸成形性が低下する傾向にあり好ましくない。ポリアミド系樹脂のMFRを上記範囲にするための手法も特に限定されないが、工業的にはポリアミド系樹脂の重合度、分子量、分子量分布、低分子量成分の含有量、水分量、残存モノマー量等をコントロールすることで好適に行うことができる。かかるポリアミド系樹脂(B)或いは(C)は、それぞれ構造、組成、分子量(MFR)、分子量分布などの異なるポリアミド系樹脂を併せて2種類以上用いることもできる。

【0020】本発明の樹脂組成物は、上記の如き(A)~(C)を含有してなるもので、その含有割合は特に限定されないが、(A)及び(B)の含有重量比(A/B)は、50/50~99/1(更には60/40~97/3、特には70/30~95/5)が好ましく、かかる重量比が50/50よりも小さいときはガスバリア性が不十分となることがあり、逆に99/1よりも大きいときは低温加熱延伸成形性が不十分となることがあり好ましくない。

【0021】また、(C)の含有割合は、(A)及び(B)の合計量(A+B)100重量部に対して1~50重量部(更には2~30重量部、特には3~15重量部)とすることが好ましく、かかる含有割合が1重量部未満では耐ピンホール性が低下する傾向にあり、逆に50重量部を越えると得られる加熱延伸成形物のガスバリア性が低下する傾向にあり好ましくない。

【0022】さらに、(B)と(C)の含有重量比(B/C)は、50/50~99/1(更には55/45~98/2、特には60/40~95/5)で、かかる含有重量比が50/50未満では低温加熱延伸性が不十分となり、逆に99/1を越えると耐ピンホール性が低下する傾向にあり好ましくない。

【0023】上記の(A)~(C)からなる樹脂組成物は、(A)~(C)成分をブレンドすれば良いのであるが、具体的には、①(A)~(C)成分を一括で混合した後に熔融混練する方法、②(A)成分及び(B)成分を熔融混練した後に(C)成分を添加して更に熔融混練する方法、③(A)成分及び(C)成分を熔融混練した後に(B)成分を添加して更に熔融混練する方法、④(B)成分及び(C)成分を熔融混練した後に(A)成分を添加して更に熔融混練する方法、⑤(A)~(C)成分を溶解可能な溶剤中で均一に溶解して混合した後に該溶剤を除去する方法等を挙げることができ、生産上好適には①の方法が用いられる。

【0024】上記の熔融混練にあたっては、公知の方法を採用することができる。例えば、ニーダールーダー、押出機、ミキシングロール、バンバリーミキサー、プラストミル等の公知の混練装置を用いることができ、通常は150~300℃(更には180~280℃)で、1分~1時間程度熔融混練することが好ましく、工業的には単軸押出機、二軸押出機等の押出機を用いることが有利であり、また必要に応じて、ベント吸引装置、ギャボン装置、スクリーン装置等を設けることも好ましい。特に水分や副生成物(熱分解低分子量物等)を除去するために、押出機に1個以上のベント孔を設けて減圧下に吸引したり、押出機中への酸素の混入を防ぐために、ホッパー内に窒素等の不活性ガスを連続的に供給したりすることにより、熱着色や熱劣化が軽減された品質の優れた樹脂組成物を得ることができる。

【0025】かくして、(A)~(C)からなる本発明

の樹脂組成物が得られるわけであるが、かかる樹脂組成物中に酢酸、ホウ酸、リン酸等の酸類やそのアルカリ金属、アルカリ土類金属、遷移金属等の金属塩を含有させることも、樹脂組成物の熱安定性、ロングラン成形性、積層体としたときの接着性樹脂との層間接着性、加熱延伸成形性等が向上する点で好ましく、特にアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩がその効果に優れる点で好ましく用いられる。

【0026】かかる金属塩としては、ナトリウム、カリウム、カルシウム、マグネシウム等の、酢酸、プロピオン酸、酪酸、ラウリル酸、ステアリン酸、オレイン酸、ベヘニン酸等の有機酸や、硫酸、亜硫酸、炭酸、リン酸等の無機酸の金属塩が挙げられ、好適には酢酸塩、リン酸塩、リン酸水素塩である。また、該金属塩の含有量としては、樹脂組成物に対して金属換算で5~1000ppm（更には10~500ppm、特に20~300ppm）とすることが好ましく、かかる含有量が5ppm未満ではその含有効果が充分得られないことがあり、逆に1000ppmを越えると得られる成形物の外観が悪化して好ましくない。尚、樹脂組成物中に2種以上のアルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属の塩が含有される場合は、その総計が上記の含有量の範囲にあることが好ましい。また、ホウ酸を含有させるときは、ホウ素換算で10~10000ppm（更には20~2000ppm、特に50~1000ppm）とすることが好ましい。

【0027】樹脂組成物中に酸類やその金属塩を含有させる方法については、特に限定されず、予め(A)に含有させておいたり、(A)~(C)のブレンド時に同時に含有させたり、(A)~(C)のいずれか2種をブレンドするときに含有させたり、(A)~(C)のブレンド後の樹脂組成物に含有させたり、予め(B)または(C)に含有させておいたり、これらの方法を組み合わせたりすることができる。本発明の効果をより顕著に得るためには、予めEVOH(A)に含有させておく方法が、酸類やその金属塩の分散性に優れる点で好ましい。

【0028】予めEVOH(A)に含有させておく方法としては、ア)含水率20~80重量%のEVOHの多孔性析出物を、酸類やその金属塩の水溶液と接触させて、酸類やその金属塩を含有させてから乾燥する方法、イ)EVOHの均一溶液（水／アルコール溶液等）に酸類やその金属塩を含有させた後、凝固液中にストランド状に押し出し、次いで得られたストランドを切断してペレットとして、更に乾燥処理をする方法、ウ)EVOHと酸類やその金属塩を一括して混合してから押出機等で熔融混練する方法、エ)EVOHの製造時において、ケン化工程で使用したアルカリ（水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等）を酢酸等の酸類で中和して、残存する酢酸等の酸類や副生成する酢酸ナトリウム、酢酸カリウム等のアルカリ金属塩の量を水洗処理により調整したりす

る方法等を挙げることができる。本発明の効果をより顕著に得るためには、酸類やその金属塩の分散性に優れるア)、イ)またはエ)の方法が好ましい。

【0029】さらに、本発明においては、かかる樹脂組成物に本発明の目的を阻害しない範囲において、飽和脂肪族アミド（例えばステアリン酸アミド等）、不飽和脂肪酸アミド（例えばオレイン酸アミド等）、ビス脂肪酸アミド（例えばエチレンビスステアリン酸アミド等）、脂肪酸金属塩（例えばステアリン酸カルシウム、ステアリン酸マグネシウム、ステアリン酸亜鉛等）、低分子量ポリオレフィン（例えば分子量500~10,000程度の低分子量ポリエチレン、又は低分子量ポリプロピレン等）などの滑剤、無機塩（例えばハイドロタルサイト等）、可塑剤（例えばエチレングリコール、グリセリン、ヘキサジオール等の脂肪族多価アルコールなど）、酸素吸収剤〔例えば無機系酸素吸収剤として、還元鉄粉類、さらにこれに吸水性物質や電解質等を加えたもの、アルミニウム粉、亜硫酸カリウム、光触媒酸化チタン等が、有機化合物系酸素吸収剤として、アスコルビン酸、さらにその脂肪酸エステルや金属塩等、ハイドロキノン、没食子酸、水酸基含有フェノールアルデヒド樹脂等の多価フェノール類、ビスーサリチルアルデヒドイミンコバルト、テトラエチレンペンタミンコバルト、コバルトシッフ塩基錯体、ボルフィリン類、大環状ポリアミン錯体、ポリエチレンイミンコバルト錯体等の含窒素化合物と遷移金属との配位結合体、テルベン化合物、アミノ酸類とヒドロキシル基含有還元性物質の反応物、トリフェニルメチル化合物等が、高分子系酸素吸収剤として、窒素含有樹脂と遷移金属との配位結合体（例えばMXDナイロンとコバルトの組合せ）、三級水素含有樹脂と遷移金属とのブレンド物（例えばポリプロピレンとコバルトの組合せ）、炭素-炭素不飽和結合含有樹脂と遷移金属とのブレンド物（例えばポリブタジエンとコバルトの組合せ）、光酸化崩壊性樹脂（例えばポリケトン等）、アントラキノン重合体（例えばポリビニルアントラキノン）等や、更にこれらの配合物に光開始剤（例えばベンゾフェノン等）や過酸化補足剤（例えば市販の酸化防止剤等）や消臭剤（例えば活性炭等）を添加したものなど、熱安定剤、光安定剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、着色剤、帯電防止剤、界面活性剤、抗菌剤、アンチブロッキング剤（例えばタルク微粒子等）、スリッパ剤（例えば無定形シリカ等）、充填材（例えば無機フィラー等）、他樹脂（例えばポリオレフィン、ポリエステル等）などを配合しても良い。

【0030】かくして得られた本発明の樹脂組成物は、加熱延伸成形性に優れ、かつ耐ピンホール性及び延伸フィルムの変曲疲労後のガスバリア性に優れるもので、勿論単層として各種用途に用いることは可能であるが、積層体としても有用で、特に該樹脂組成物からなる層の少なくとも片面に熱可塑性樹脂層を積層してなる積層体と

して用いることが好ましく、耐水性、機械的特性、ヒートシール性等が付与された実用に適した積層体が得られる。

【0031】以下、かかる積層体について説明する。該積層体を製造するに当たっては、本発明の樹脂組成物の片面又は両面に、他の基材（熱可塑性樹脂等）を積層するのであるが、積層方法としては、例えば本発明の樹脂組成物のフィルム、シート等に他の基材を溶融押出ラミネートする方法、逆に他の基材に該樹脂組成物を溶融押出ラミネートする方法、該樹脂組成物と他の基材とを共押出する方法、本発明の樹脂組成物（層）と他の基材（層）とを有機チタン化合物、イソシアネート化合物、ポリエステル系化合物、ポリウレタン化合物等の公知の接着剤を用いてドライラミネートする方法等が挙げられる。上記の溶融押し出し時の溶融成形温度は、150～300℃の範囲から選ぶことが多い。

【0032】かかる他の基材としては、熱可塑性樹脂が有用で、具体的には、直鎖状低密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン、超低密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体、アイオノマー、エチレン-プロピレン（ブロック又はランダム）共重合体、エチレン-アクリル酸共重合体、エチレン-アクリル酸エステル共重合体、エチレン-メタクリル酸共重合体、エチレン-メタクリル酸エステル共重合体、ポリプロピレン、プロピレン- α -オレフィン（炭素数4～20の α -オレフィン）共重合体、ポリブテン、ポリペンテン、ポリメチルペンテン等のオレフィンの単独又は共重合体、或いはこれらのオレフィンの単独又は共重合体を不飽和カルボン酸又はそのエステルでグラフト変性したものなどの広義のポリオレフィン系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリアミド系樹脂（共重合ポリアミドも含む）、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、アクリル系樹脂、ポリスチレン系樹脂、ビニルエステル系樹脂、ポリエステルエラストマー、ポリウレタンエラストマー、塩素化ポリエチレン、塩素化ポリプロピレン、芳香族または脂肪族ポリケトン、更にこれらを還元して得られるポリアルコール類、更には他のEVOH等が挙げられるが、積層体の特性（特に強度と外観）等の実用性の点から、ポリプロピレン、エチレン-プロピレン（ブロック又はランダム）共重合体、ポリアミド、ポリエチレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体、ポリスチレン、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリエチレンナフタレート（PEN）が好ましく用いられ、特に延伸性、透明性、柔軟性に優れたポリプロピレン、エチレン-プロピレン（ブロック又はランダム）共重合体、ポリエチレンが好ましい。

【0033】更に、本発明の樹脂組成物のフィルムやシート等の成形物に他の基材を押出コートしたり、他の基材のフィルム、シート等を接着剤を用いてラミネートする場合、かかる基材としては、前記の熱可塑性樹脂以外

に任意の基材（紙、金属箔、一軸又は二軸延伸プラスチックフィルム又はシートおよびその無機物蒸着物、織布、不織布、金属綿状、木質等）が使用可能である。

【0034】積層体の層構成は、本発明の樹脂組成物の層をa（ a_1 、 a_2 、 \dots ）、他の基材、例えば熱可塑性樹脂層をb（ b_1 、 b_2 、 \dots ）とすると、フィルム、シート、ボトル状であれば、a/bの二層構造のみならず、b/a/b、a/b/a、 $a_1/a_2/b$ 、 $a/b_1/b_2$ 、 $b_2/b_1/a/b_1/b_2$ 、 $b_2/b_1/a/b_1/a/b_1/b_2$ 等任意の組み合わせが可能であり、さらには、少なくとも樹脂組成物と熱可塑性樹脂の混合物からなるリグラインド層をRとすると、b/R/a、b/R/a/b、b/R/a/R/b、b/a/R/a/b、b/R/a/R/a/R/b等とすることも可能であり、フィラメント状ではa、bがバイメタル型、芯（a）-鞘（b）型、芯（b）-鞘（a）型、或いは偏心芯鞘型等任意の組み合わせが可能である。

【0035】尚、上記の層構成において、それぞれの層間には、必要に応じて接着性樹脂層を設けることができ、かかる接着性樹脂としては、種々のものを使用することもでき、延伸性に優れた積層体が得られる点で好ましく、bの樹脂の種類によって異なり一概に言えないが、不飽和カルボン酸またはその無水物をオレフィン系重合体（上述のオレフィン単体又は共重合体）に付加反応やグラフト反応等により化学的に結合させて得られるカルボキシル基を含有する変性オレフィン系重合体を挙げることができ、具体的には、無水マレイン酸グラフト変性ポリエチレン、無水マレイン酸グラフト変性ポリプロピレン、無水マレイン酸グラフト変性エチレン-プロピレン（ブロック又はランダム）共重合体、無水マレイン酸グラフト変性エチレン-エチルアクリレート共重合体、無水マレイン酸グラフト変性エチレン-酢酸ビニル共重合体等から選ばれた1種または2種以上の混合物が好適なものとして挙げられる。このときの、熱可塑性樹脂に含有される不飽和カルボン酸又はその無水物の量は、0.001～3重量%が好ましく、更に好ましくは0.01～1重量%、特に好ましくは0.03～0.5重量%である。該変性物中の変性量が少ないと、接着性が不充分となることがあり、逆に多いと架橋反応を起こし、成形性が悪くなることがあり好ましくない。またこれらの接着性樹脂には、本発明の樹脂組成物や他のEVOH、ポリイソブチレン、エチレン-プロピレンゴム等のゴム・エラストマー成分、更にはb層の樹脂等をブレンドすることも可能である。特に、接着性樹脂の母体のポリオレフィン系樹脂と異なるポリオレフィン系樹脂をブレンドすることにより、接着性が向上することがあり有用である。

【0036】積層体の各層の厚みは、層構成、bの種類、用途や容器形態、要求される物性などにより一概に言えないが、通常は、a層は5～500 μ m（更には1

0~200 μ m)、b層は10~5000 μ m(更には30~1000 μ m)、接着性樹脂層は5~400 μ m(更には10~150 μ m)程度の範囲から選択される。a層が5 μ m未満ではガスバリア性が不足し、またその厚み制御が不安定となり、逆に500 μ mを越えると延伸性や耐ピンホール性が劣り、かつ経済的でなく好ましくなく、またb層が10 μ m未満では剛性が不足し、逆に5000 μ mを越えると重量が大きくなり、かつ経済的でなく好ましくなく、接着性樹脂層が5 μ m未満では層間接着性が不足し、またその厚み制御が不安定となり、逆に400 μ mを越えると重量が大きくなり、かつ経済的でなく好ましくない。

【0037】該積層体は、そのまま各種形状のものに使用されるが、更に該積層体の物性を改善したり目的とする任意の容器形状に成形するためには加熱延伸処理を施すことも好ましい。ここで加熱延伸処理とは、熱的に均一に加熱されたフィルム、シート、バリソン状の積層体をチャック、プラグ、真空力、圧空力、ブローなどにより、カップ、トレイ、チューブ、ボトル、フィルム状に均一に成形する操作を意味し、かかる延伸については、一軸延伸、二軸延伸のいずれであってもよく、できるだけ高倍率の延伸を行ったほうが物性的に良好で、延伸時にピンホールやクラック、延伸ムラや偏肉、デラミ等の生じない、ガスバリア性に優れた延伸成形物が得られる。

【0038】延伸方法としては、ロール延伸法、テンター延伸法、チューブラー延伸法、延伸ブロー法、真空成形、圧空成形、真空圧空成形等のうち延伸倍率の高いものも採用できる。二軸延伸の場合は同時二軸延伸方式、逐次二軸延伸方式のいずれの方式も採用できる。延伸温度は60~170℃、好ましくは80~160℃程度の範囲から選ばれる。

【0039】延伸が終了した後、次いで熱固定を行うことも好ましい。熱固定は周知の手段で実施可能であり、上記延伸フィルムを緊張状態を保ちながら80~170℃、好ましくは100~160℃で2~600秒間程度熱処理を行う。また、生肉、加工肉、チーズ等の熱収縮包装用途に用いる場合には、延伸後の熱固定は行わずに製品フィルムとし、上記の生肉、加工肉、チーズ等を該フィルムに収納した後、50~130℃、好ましくは70~120℃で、2~300秒程度の熱処理を行って、該フィルムを熱収縮させて密着包装をする。

【0040】かくして得られた積層体の形状としては任意のものであってよく、フィルム、シート、テープ、カップ、トレイ、チューブ、ボトル、パイプ、フィラメント、異型断面押出物等が例示される。又、得られる積層

体は必要に応じ、熱処理、冷却処理、圧延処理、印刷処理、ドライラミネート処理、溶液又は溶融コート処理、製袋加工、深絞り加工、箱加工、チューブ加工、スプリット加工等を行うことができる。

【0041】上記の如く得られたカップ、トレイ、チューブ、ボトル等からなる容器や延伸フィルムからなる袋や蓋材は一般的な食品の他、マヨネーズ、ドレッシング等の調味料、味噌等の発酵食品、サラダ油等の油脂食品、飲料、化粧品、医薬品、洗剤、香粧品、工業薬品、農薬、燃料等各種の容器として有用であるが、本発明の積層体は、特に、味噌、漬物、鰹節、菓子類、麺類、ピーナッツ、煙草等の包装袋や、生肉、畜肉加工品(ハム、ベーコン、ウインナー等)用の収縮包装フィルムや、ゼリー、プリン、ヨーグルト、マヨネーズ、味噌等の半固形状食品・調味料用のカップ状容器や、生肉、畜肉加工品(ハム、ベーコン、ウインナー等)用のトレー状容器等の加熱延伸成形容器用途に有用である。

【0042】

【実施例】以下、実施例を挙げて本発明を具体的に説明する。尚、実施例中「部」、「%」とあるのは特に断りのない限り重量基準を示す。

【0043】ポリアミド系樹脂の融点の測定については、示差走査熱量計(パーキンエルマー社製『DSC-7』)を用いて昇温速度10℃/minで測定することにより行った。また、EVOH中のホウ酸含有量の測定については、EVOHをアルカリ溶融してICP発光分光分析法によりホウ素を定量することにより行った。更に、アルカリ金属含有量の測定については、EVOHを灰化後、塩酸水溶液に溶解して原子吸光分析法によりアルカリ金属を定量することにより行った。

【0044】実施例1

EVOH[エチレン含有量34モル%、ケン化度99.5モル%、MFR4.0g/10分(210℃、荷重2160g)、ホウ酸0.2%含有、酢酸ナトリウム400ppm含有](A)85部、ポリアミド系樹脂[エムスジャパン社製『グリロンCF6S』、ナイロン6/12の共重合体、密度1.05g/cm³、融点133℃、 ΔH 51J/g、MFR18g/10分(210℃、荷重2160g)](B)15部及びポリアミド系樹脂[三菱エンジニアリングプラスチックス社製『NOVAMID 1020』、ナイロン6、密度1.14g/cm³](C)10部を二軸押出機にて以下の条件で溶融混練して、本発明の樹脂組成物[ホウ素300ppm含有、ナトリウム120ppm含有]を得た。

【0045】

[二軸押出機による溶融ペレット化条件]

スクリュ内径	30mm(L/D=30)
スクリュ形状	圧縮部に100mmのニーディングディスクを有する
スクリーンメッシュ	90/90mesh

スクリュ回転数	150rpm
ベント孔	減圧吸引を実施
ホッパー内	窒素ガスを供給して置換
押出温度	C1:190℃
	C2:200℃
	C3:210℃
	C4:220℃
	C5:220℃
	AD:210℃
	D:210℃

【0046】上記で得られた樹脂組成物を用いて、以下の評価を行った。

【0047】(延伸性)上記で得られた樹脂組成物を用いて、単軸押出機で、下記の条件で製膜を行って厚さ50μmの未延伸フィルムを得た後、二軸延伸装置を用い

[単軸押出機による製膜条件]

スクリュ内径	40mm
L/D	28
スクリュ圧縮比	3.2
Tダイ	コートハンガータイプ
ダイ巾	450mm
押出温度	C1:190℃ H:210℃
	C2:210℃ D:210℃
	C3:220℃
	C4:220℃

【0049】上記で得られた延伸フィルム(フィルム中央部の約20cm角)の厚みムラを、デジタルマイクロメーター(ソニー社製『M-30』)にて、1cm間隔

◎・・・	平均厚みに対する厚みムラが±10%未満
○・・・	〃 ±10~20%未満
△・・・	〃 ±20%以上
×・・・	延伸時にフィルムの破れが発生(厚みは測定せず)

【0050】(耐ピンホール性)上記で得られた未延伸フィルム(A4サイズに裁断)を、ゲルボフレックステスター(理学工業社製)を用いて、23℃、50%RHの雰囲気中で、440°捻り(3.5インチ)+直進(2.5インチ)の繰り返し往復運動を、200回行った後、該フィルム中に発生したピンホールの数を調べて、以下の基準により評価した。なお、ピンホールの数は、フィルムの表面に墨汁を塗布して反対側にしみだした墨汁の数を測定した。

◎・・・	0個
○・・・	1~3個
△・・・	4~10個
×・・・	11個以上

【0051】(ガスバリア性)上記で得られた樹脂組成物(a)、ポリオレフィン系樹脂[日本ポリケム社製『ノバテックFL6CK』、PP](b)及び接着性樹脂[三菱化学社製『モディックAP P-513 V』、無水マレイン酸変性PP](c)を共押出多層製

て、30mm/secの延伸速度で70℃にて同時二軸延伸を行い、延伸フィルム(縦3倍、横3倍延伸)を得た。

【0048】

で20点ずつMD方向及びTD方向に測定して、以下の基準により評価した。

膜装置に供給して、(b)/(c)/(a)/(c)/(b)=150μm/30μm/60μm/30μm/150μmの層厚み構成を有する積層体を得て、得られた積層体を、二軸延伸装置を用いて、100mm/secの延伸速度で同時二軸延伸を行い、多層延伸フィルム(縦5倍、横5倍延伸)を得た。得られた多層延伸フィルムをゲルボフレックステスター(理学工業社製)を用いて、23℃、50%RHの雰囲気中で、440°捻り(3.5インチ)+直進(2.5インチ)の繰り返し往復運動を、1000回行った後、酸素透過度測定装置(MOCON社製『OXTRAN10/50』)を用いて、23℃、50%RHの条件下で該多層延伸フィルムの酸素透過度(cc/m² day atm)を測定した。

【0052】実施例2

実施例1において、(A)成分として、エチレン含有量29モル%、ケン化度99.6モル%、MFR8.0g/10分(210℃、荷重2160g)、ホウ酸0.13%含有、酢酸ナトリウム400ppm含有、酢酸カリ

ウム90ppm含有のEVOHを用いた以外は同様に行って、同様に評価した。なお、樹脂組成物中のホウ素含有量は200ppm、ナトリウム含有量は100ppm、カリウム含有量は30ppmであった。

【0053】実施例3

実施例1において、(A)成分として、エチレン含有量38モル%、ケン化度99.6モル%、MFR3.0g/10分(210℃、荷重2160g)、ホウ酸0.13%含有、酢酸ナトリウム336ppm含有、リン酸2水素ナトリウム92ppm含有、酢酸カルシウム230ppm含有のEVOHを用いた以外は同様に行って、同様に評価した。なお、樹脂組成物中のホウ素含有量は200ppm、ナトリウム含有量は95ppm、カルシウム含有量は50ppmであった。

【0054】実施例4

実施例1において、(B)成分として、東レ社製『アミランCM8000』[ナイロン6/66/610/12の共重合体、密度1.12g/cm³、融点131℃、 ΔH 40J/g、MFR25g/10分(210℃、荷重2160g)]を用いた以外は同様に行って、同様に評価した。

【0055】実施例5

実施例1において、(B)成分として、エムスジャパン社製『グリロンCA6E』[ナイロン6/12共重合体、密度1.06g/cm³、融点124℃、 ΔH 39J/g、MFR26g/10分(210℃、荷重2160g)]を用いた以外は同様に行って、同様に評価した。

【0056】実施例6

実施例1において、(B)成分として、東レ社製『アミランCM6541-X3』[ナイロン6/12の共重合体、密度1.11g/cm³、融点135℃、 ΔH 40J/g、MFR12g/10分(210℃、荷重2160g)]を用いた以外は同様に行って、同様に評価した。

【0057】実施例7

実施例1において、(C)成分として、三菱エンジニア

〔表1〕

	耐ピンホール性	延伸性	ガスバリア性*
実施例1	◎	◎	4.7
〃 2	◎	◎	4.4
〃 3	◎	◎	6.9
〃 4	◎	◎	5.3
〃 5	◎	◎	5.1
〃 6	◎	◎	5.8
〃 7	◎	◎	5.2
〃 8	◎	◎	5.0
〃 9	◎	◎	5.6
〃 10	◎	◎	4.4
〃 11	◎	◎	5.1

リングプラスチック社製『ノバミッド2020』[ナイロン6/66の共重合体、密度1.13g/cm³、融点193℃]を用いた以外は同様に行って、同様に評価した。

【0058】実施例8

実施例1において、(C)成分として、東レ社製『アミランCM6541-X4』[ナイロン6/12の共重合体、密度1.10g/cm³、融点196℃]を用いた以外は同様に行って、同様に評価した。

【0059】実施例9

実施例1において、(C)成分として、宇部興産社製『UBE2015B』[ナイロン66の共重合体、密度1.14g/cm³、融点255℃]を用いた以外は同様に行って、同様に評価した。

【0060】実施例10

実施例1において、(A)成分と(B)成分の含有量をそれぞれ90部と10部に変更した以外は同様に行って、同様に評価した。

【0061】実施例11

実施例1において、(A)成分と(B)成分の含有量をそれぞれ70部と30部に変更した以外は同様に行って、同様に評価した。

【0062】実施例12

実施例1において、(C)成分の含有量を15部に変更した以外は同様に行って、同様に評価した。

【0063】実施例13

実施例1において、(C)成分の含有量を3部に変更した以外は同様に行って、同様に評価した。

【0064】比較例1

実施例1において、樹脂組成物に(B)成分を含有させなかった以外は同様に行って、同様に評価した。

【0065】比較例2

実施例1において、樹脂組成物に(C)成分を含有させなかった以外は同様に行って、同様に評価した。

【0066】実施例及び比較例の評価結果を表1にまとめて示す。

【0067】

〃 12	◎	◎	5.4
〃 13	◎	◎	4.7
比較例 1	△	×	>200
〃 2	×	△	>200

* ガスバリア性の単位は、cc/m² day atm

【0068】

【発明の効果】本発明の樹脂組成物は、EVOH、融点が160℃以下のポリアミド系樹脂及び融点が160℃を越えるポリアミド系樹脂を含有してなるため、延伸性に優れ、かつ耐ピンホール性や多層延伸フィルムとした

ときの屈曲疲労後のガスバリア性に優れ、各種包装用途（食品、飲料、化粧品、医薬品、工業薬品、農薬、溶剤、燃料等）の包装材料として有用であり、特にポリオレフィン系樹脂との積層体として非常に有用である。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4F100 AK01B AK01C AK46A AK69A
 BA02 BA03 BA10B BA10C
 GB15 GB16 JA04A JB16B
 JB16C JD02 JK08 YY00A
 4J002 BB221 BE031 CL002 CL003
 CL013 CL032 CL033 CL052
 EG026 EG036 FD01 FD02
 FD17 GG02